



Epitaxial growth of strain-free quantum nanostructures for intermediate band solar cells

著者	Elborg Martin
内容記述	Thesis (Ph. D. in Engineering)--University of Tsukuba, (A), no. 6425, 2013.3.25 Includes bibliographical references
発行年	2013
URL	http://hdl.handle.net/2241/119750

氏 名 (本籍)	マーティン エルボルグ (ド イ ツ)
学 位 の 種 類	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 6425 号
学位授与年月日	平成 25 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
審 査 研 究 科	数理解物質科学研究科
学 位 論 文 題 目	Epitaxial Growth of Strain-Free Quantum Nanostructures for Intermediate Band Solar Cells (中間バンド型太陽電池に向けた低歪量子ナノ構造成長に関する研究)

主	査	筑波大学教授	工学博士	迫 田 和 彰
副	査	筑波大学教授	理学博士	関 口 隆 史
副	査	筑波大学准教授	博士 (工学)	深 田 直 樹
副	査	筑波大学准教授	博士 (理学)	池 沢 道 男

論 文 の 内 容 の 要 旨

本学位論文は、液滴エピタキシー法による無歪み量子ドット、および量子井戸を用いた中間バンド型太陽電池の試作と原理実証に関する研究報告である。中間バンド型太陽電池は、価電子帯から伝導帯への電子遷移に加えて、価電子帯から中間バンド、および中間バンドから伝導帯への電子遷移を組み合わせることにより、太陽光スペクトルを効率的に利用するとともに光キャリアのエネルギー緩和を制御することにより、発電効率の向上が期待されている。理想的な系では 60% を超える発電効率が予想されたことから、現在、精力的に研究が進められようとしている。その反面、量子ドットの多層構造の作製手法や効率的な電荷分離、再結合の制御、2 光子吸収効率の改善等、上記の発電効率の見積りでは考慮されていない現実的な問題について不明な点が多い。そこで本研究では、多層化が容易で構造欠陥の少ない液滴エピタキシー法を用いて太陽電池試料を作製し、基礎特性を評価して太陽光発電の原理実証を行うとともに、現実的な中間バンド型太陽電池の開発課題を明らかにした。

量子ドットを光吸収層に用いる中間バンド型太陽電池では、従来、SK (Stranski-Krastanov) 成長モードによる試料作製が試みられてきた。SK 成長モードでは歪み補償を行うことで試料基板面と垂直な方向に位置揃えて量子ドットを作製することが可能であり、中間バンドの形成が可能と期待された。その一方で、量子ドットと基板（および、バリア層）の間に大きな格子定数の差があることから構造欠陥が生じやすく、十分な光学濃度を得るまでの多層化には困難が予想される。これに対して、物質・材料研究機構で開発された液滴エピタキシー法は量子ドットと基板の格子定数に差の無い無歪み系に適用可能であり、多層化において原理上の問題が無い。そこで、本研究では液滴エピタキシー法を用いて AlGaAs バリア層中に GaAs 量子ドットを作製して太陽電池としての基礎特性を評価するとともに、量子ドットを十分高密度で作製することで垂直方向の位置制御無しでも量子ドット間のキャリア移動が達成できることを実証した。また、中間バンドから伝導帯への遷移エネルギーを大きくして太陽光スペクトルの利用効率の向上を図るために、GaAs/AlGaAs 量子井戸を作製して 2 光子吸収による発電を実証した。

試料作製はすべて分子線エピタキシーで行った。まず、n-GaAs (100) 基板上に AlGaAs バッファ層を

形成し、その上に GaAs/AlGaAs 量子ドット層、または GaNAs/AlGaAs 量子井戸を形成した後、p-AlGaAs 層と p-GaAs 層を積層した。これにより、量子ドット、および、量子井戸を光吸収層とする pn 接合太陽電池試料を作製した。GaAs 量子ドットの作製では、量子ドット成長時の基板温度を 200℃ 程度に抑えることで、面密度が $1 \times 10^{11}/\text{cm}^2$ までの高密度試料が作製できた。このような低い成長温度でも、成長後に 400℃ でアニーリングを行うことで十分な結晶品質が得られた。さらに、GaAs 漏れ層の導入やバリア層形成後の高温アニールによるドット高さの均一化等により、発光スペクトルの不均一幅を 19.6meV まで低減することができ、中間バンド形成に必要なドットサイズの均一性向上が達成できた。また、光照射による光電流を測定し、照射波長が 700nm ~ 800nm に量子ドットによる光電流が確認できた。

次に、積層した量子ドット間のキャリア移動の実証を目的として、層間距離が 2.5nm と 16nm の 2 種類の試料（量子ドットの層数は 10）を作製した。AlGaAs バリア層を光励起して発光スペクトルを観測したところ、両者の間に 16meV のピークエネルギーの差を見出した。試料作製の再現性から予想されるランダムなスペクトルシフト（10meV）よりも有意に大きいことから、膜面に垂直な方向へのキャリア移動が確認できた。このような層間の波動関数の重なりによるキャリア移動は、有限要素法による数値解析とも整合した。

最後に、大きなバンドボウイング効果を利用した遷移エネルギー制御が期待できる GaNAs/AlGaAs について、 δ ドーピングの手法で窒素濃度が 2.16% までの多重量子井戸試料を作製した。発光スペクトルから、中間バンドから伝導帯への遷移エネルギーが 0.45eV と見積られ、GaAs 量子ドットの場合と比較して、中間バンド型太陽電池の理想値（0.71eV）に近づく結果が得られた。また、発光ピークの温度シフトから、中間バンド型太陽電池に必要な窒素濃度の揺らぎによる励起子の局在化（一種の 3 次元閉じ込め）が生じていることも確認できた。この試料について、750nm、30 μ W の分光したハロゲンランプ光、および、1.55 μ m、28mW の半導体レーザー光を光源に用いて、中間バンドを経由した 2 光子吸収による光電流を観測することができた。

以上の成果に加えて、量子ドットの導入に伴う起電圧の低下や輻射再結合の増加、2 つ目の光子の吸収係数の小ささ等、現実的な太陽電池デバイスの実現に向けた研究課題が明確になった。これらの研究成果は、5 報（うち筆頭著者論文 3 報、第 2 著者以下の論文 2 報）の学術論文として発表済み、もしくは、発表予定である。

審 査 の 結 果 の 要 旨

本学位論文の研究は、無歪み量子ドットに適用可能で、構造欠陥の少ない多層構造の作製に原理上の障害の無い液滴エピタキシーを用いた点、および、大きなバンドボウイング効果をもつ GaNAs の窒素濃度制御により電子遷移エネルギーの最適化を図った点に、試料設計・作製上の新しさがある。また、層間距離の調節によって、垂直方向の位置制御無しでも量子ドット間のキャリア移動が可能であることを実験と数値解析で示したことで、新しいデバイス設計の可能性を見出した点が評価される。さらに、いずれの試料についても光起電力の発生を実証し、特に、量子井戸試料で明瞭な 2 光子吸収による光電流を観測できた点が評価される。

試料作製では、基板温度の低温化、漏れ層の導入、高温アニーリングなどの手法を駆使することで、液滴エピタキシー固有の試料作製上の制約を打破して、高面密度、高品質、かつ、高均一な量子ドット試料の作製に成功したことも高く評価される。

得られたデバイス特性自体は、理想的な中間バンド型太陽電池に理論上、期待される高いエネルギー変換効率には遠く及ばないが、むしろ、この研究によって理想系に関する理論上の予測で考慮されていない、効率的な電荷分離、再結合の抑制、2 光子吸収効率の改善等、現実的な諸課題が明確化された。

平成 25 年 2 月 19 日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。